

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323016

(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl.

C08F 6/08
C08F 4/06
C08F 8/00
C08F 18/04
C08F 20/00
C08F 22/00
C08J 3/24
C08L 33/00
C08L 83/05

(21)Application number : 2000-139284

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.2000

(72)Inventor : KITANO KENICHI
NAKAGAWA YOSHIKI

(54) METHOD FOR PURIFYING VINYL-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying a vinyl-based polymer to use the vinyl-based polymer as a component for a hydrosilylation reactive composition.

SOLUTION: The vinyl-based polymer produced by an atom transfer radical polymerization is purified by adsorption treatment using both an acidic adsorbent and a basic adsorbent to give the vinyl-based polymer for the hydrosilylation reactive composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323016

(P2001-323016A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F	6/08	C 0 8 F	4 F 0 7 0
	4/06		4 J 0 0 2
	8/00		4 J 0 1 5
	18/04		4 J 1 0 0
	20/00		

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-139284 (P2000-139284)

(22) 出願日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 北野 健一

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

淵化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ

ー神戸研究所

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

淵化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ

ー神戸研究所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系重合体の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法を提供する。

【解決手段】 原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用した吸着処理で精製することによりヒドロシリル化反応性組成物用ビニル系重合体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体を吸着剤と接触させることによるビニル系重合体の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することを特徴とする精製方法。

【請求項2】 分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体又は該ビニル系重合体を製造する工程の途中で得られる中間生成物を吸着剤と接触させることによる該ビニル系重合体又は中間生成物の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することを特徴とする精製方法。

【請求項3】 分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体が、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものであることを特徴とする請求項2記載の精製方法。

【請求項4】 アルケニル基がビニル系重合体の分子鎖末端に存在することを特徴とする請求項2又は3の精製方法。

【請求項5】 請求項4に記載のビニル系重合体が、原子移動ラジカル重合において重合中あるいは重合終了後に重合性の低い炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物を添加することにより製造されることを特徴とする精製方法。

【請求項6】 ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の一成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法であって、酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用する吸着処理精製を特徴とする精製方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載の精製方法において、ビニル系重合体又は中間生成物を酸性吸着剤及び塩基性吸着剤の両方の吸着剤に同時に接触させることを特徴とする精製方法。

【請求項8】 酸性吸着剤及び／又は塩基性吸着剤が無機系吸着剤である請求項1～7のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項9】 酸性吸着剤が活性白土又は珪酸アルミニウムである請求項1～8のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項10】 酸性吸着剤が珪酸アルミニウムである請求項1～9のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項11】 塩基性の無機系吸着剤が活性アルミナ又はハイドロタルサイト類化合物である請求項1～10のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項12】 塩基性の無機系吸着剤がハイドロタルサイト類化合物である請求項1～11のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項13】 遷移金属錯体の中心金属が周期律表第8族、9族、10族、または11族元素である請求項1

～12のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項14】 遷移金属錯体の中心金属が鉄、ニッケル、ルテニウム又は銅である請求項1～13のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項15】 遷移金属錯体の中心金属が銅である請求項1～14のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項16】 原子移動ラジカル重合の触媒配位子としてポリアミン化合物を用いることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項17】 原子移動ラジカル重合の触媒配位子としてトリアミン化合物を用いることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項18】 請求項1～17のいずれか一項に記載の精製方法により得られるビニル系重合体。

【請求項19】 請求項1～17のいずれか一項に記載の精製方法により得られるビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項20】 (A) 請求項1～17のいずれか一項に記載の精製方法により得られる分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項21】 B成分が分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物である請求項20記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項22】 B成分が架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物である請求項20記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項23】 さらに白金触媒を含有する請求項19～22のいずれか一項に記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項24】 請求項22又は23記載のヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化させて得られる架橋性シリル基を有するビニル系重合体。

【請求項25】 架橋性シリル基が加水分解性シリル基である請求項24に記載のビニル系重合体。

【請求項26】 加水分解性シリル基が、ヒドロシリル基又はアルコキシシリル基である請求項25に記載のビニル系重合体。

【請求項27】 請求項24～26のいずれか一項に記載のビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【請求項28】 ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1～17のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項29】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項1～17、28のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項30】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項1～17、28、29のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項31】 ビニル系重合体の数平均分子量が50

10

20

30

40

50

0~100000である請求項1~17、28~30のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項32】 ビニル系重合体の分子量分布の値が1.8未満である請求項1~17、28~31のいずれか一項に記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はビニル系重合体の精製方法、ビニル系重合体、ヒドロシリル化反応性組成物及び硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ヒドロシリル化反応は官能基変換や、架橋反応等に利用され、工業的に非常に有用な反応の一つである。例えば、分子鎖の末端に官能基としてアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、架橋硬化し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えること、また、末端にアルケニル基を有する重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を末端に有する重合体が製造されることが知られている。これらのヒドロシリル化反応は加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。特に、遷移金属触媒を用いると触媒量でヒドロシリル化を迅速に進めることができることが知られている。

【0003】一方、重合体の精密合成法としてリビング重合法が一般的に知られている。リビング重合は分子量、分子量分布のコントロールが可能であるというだけでなく、末端構造が明確な重合体を得られる。従って、リビング重合は重合体末端に官能基を導入する有効な方法の一つとして挙げられる。最近、ラジカル重合においても、リビング重合が可能な重合系が見いだされ、リビングラジカル重合の研究が活発に行われている。特に原子移動ラジカル重合を利用することにより分子量分布の狭いビニル系重合体を得られる。原子移動ラジカル重合の例として有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げられる。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866, あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体には重合触

媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性等の問題が生ずる。例えば、原子移動ラジカル重合法を利用して製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体においては残存触媒等がヒドロシリル化反応の触媒毒として働くため、ヒドロシリル化反応が阻害され、高価な遷移金属触媒が多く必要になるという問題が生じた。

【0005】本発明者らは、原子移動ラジカル重合で得られるビニル系重合体を珪酸アルミニウム等の吸着剤に接触させ精製することによりヒドロシリル化活性が向上することを見出した(特開平11-193307)。しかし、その際の吸着剤使用量が多く、廃棄による環境への負荷、吸着剤による精製コストのアップ等が問題として生ずる。本発明はこの課題を解決し、経済的かつ効率的なビニル系重合体の精製方法、ヒドロシリル化反応性重合体及び組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】(1)本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体を吸着剤と接触させることによるビニル系重合体の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することを特徴とする精製方法である。

(2)また、本発明は、分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体又は該ビニル系重合体を製造する工程の途中で得られる中間生成物を吸着剤と接触させることによる該ビニル系重合体又は中間生成物の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することを特徴とする精製方法でもある。

(3)また、本発明は、上記の分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体が、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものであることを特徴とする精製方法でもある。

(4)また、本発明は、ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の一成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法であって、酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用する吸着処理精製を特徴とする精製方法でもある。

(5)また、本発明は、上記(1)~(4)の精製方法により得られるビニル系重合体、該重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物でもある。

(6)また、本発明は、(A)上記(1)~(4)の精製方法により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体、(B)分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物を含有する硬化性組成物でもある。

(7)また、本発明は、上記(1)~(4)の精製方法により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体と架橋性シリル基を併せ持つヒドロシリル基含有化合物をヒドロシリル化させて得られる架橋性シリル基を有する

10

20

30

40

50

ビニル系重合体でもある。

(9) また、本発明は、上記の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物でもある。

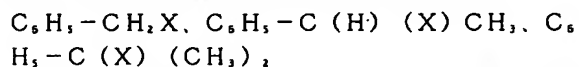
【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体を吸着剤と接触させることによるビニル系重合体の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することと特徴とする精製方法であるが、精製されるビニル系重合体は原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものに限定されず、その他の製造方法により得られるビニル系重合体であってもよい。

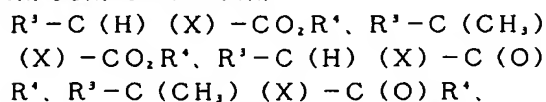
原子移動ラジカル重合

まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法である。具体的には、例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

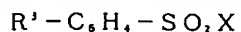
【0008】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



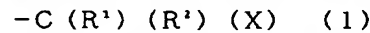
(式中、 R^1, R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1

~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

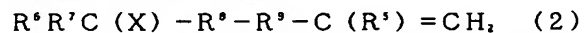
【0009】有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体を得られる。



(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体を得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることによりビニル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

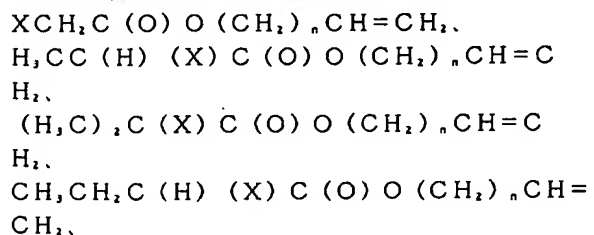
【0010】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^5, R^6 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したものの、 R^5 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $o-, m-, p-$ フェニレン基、 R^6 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

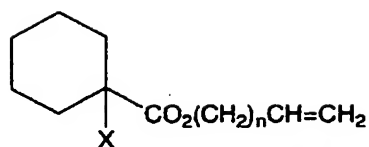
置換基 R^5, R^6 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^5 と R^6 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0011】一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

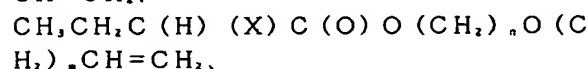
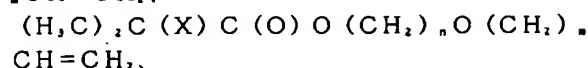
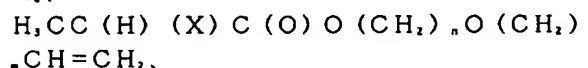
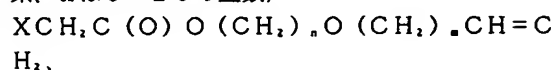


【0012】

【化1】

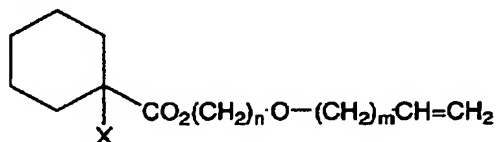


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

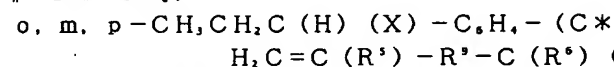
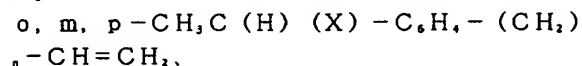
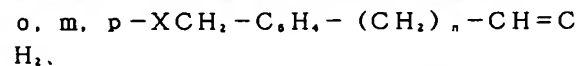


[0013]

[化2]



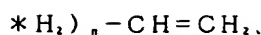
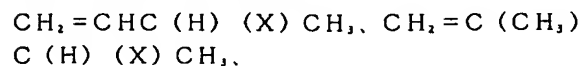
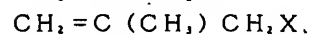
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



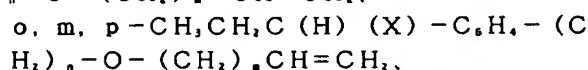
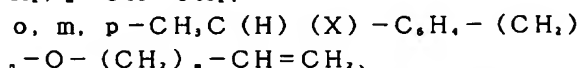
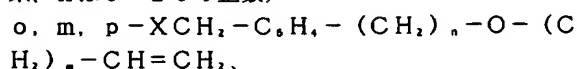
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

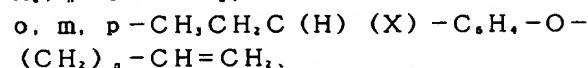
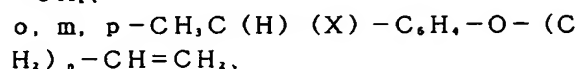
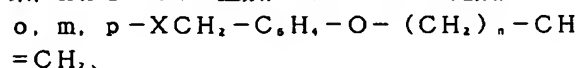
[0014] 一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



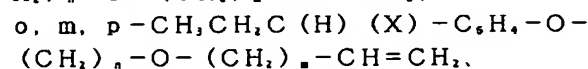
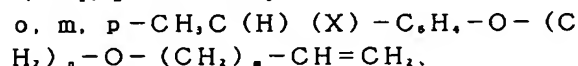
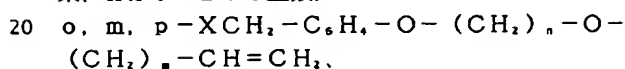
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

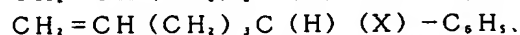
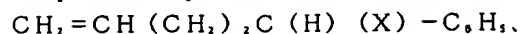
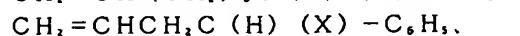
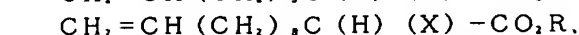
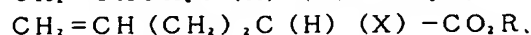
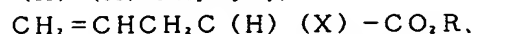
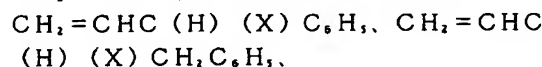
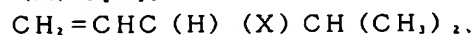
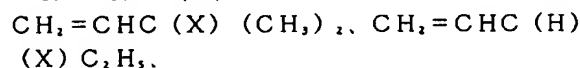
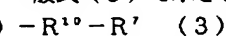


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)



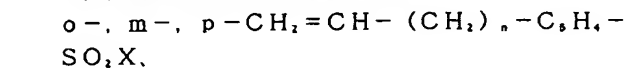
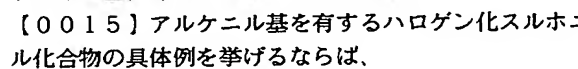
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



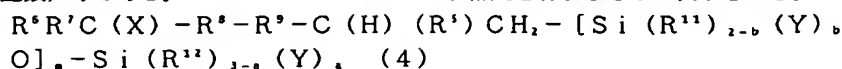
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができる。

[0015] アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、



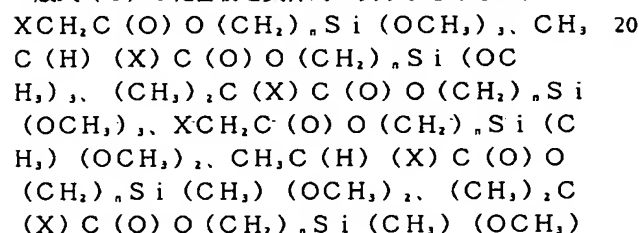
$-\text{SO}_2\text{X}$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

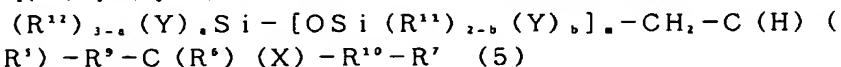
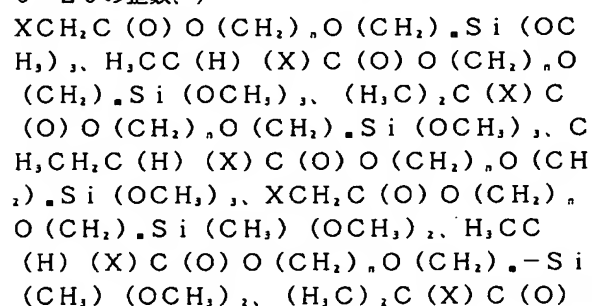


(式中、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または (R^1) 、 $SiO-$ (R^1 は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

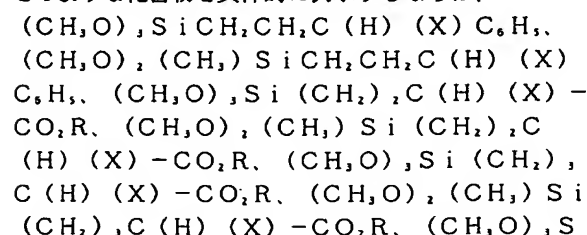


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数。)

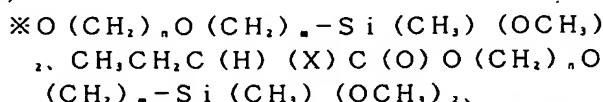


(式中、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

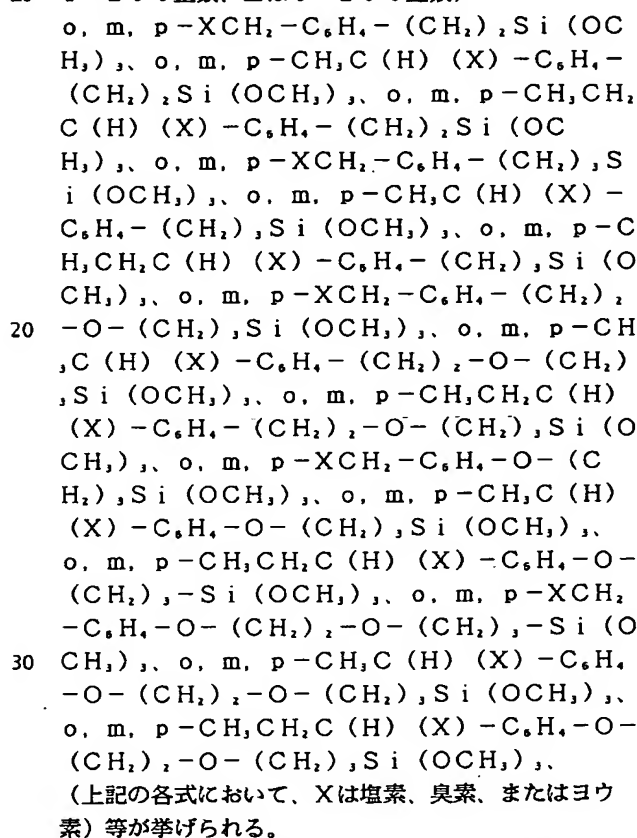
このような化合物を具体的に例示するならば、



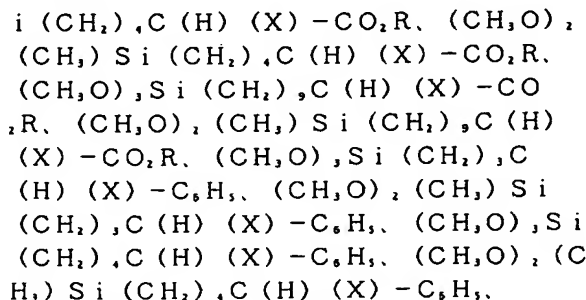
*【0016】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは10 1~20の整数、mは0~20の整数)



【0017】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

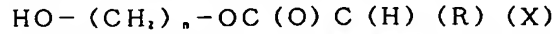


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

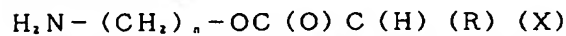
11

素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0018】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

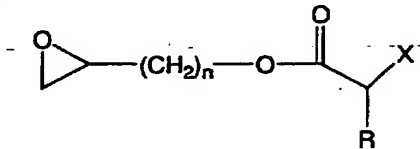


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0019】

【化3】

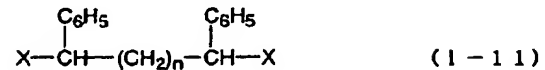
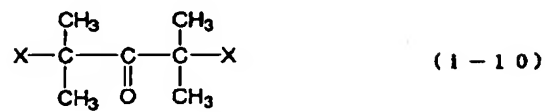
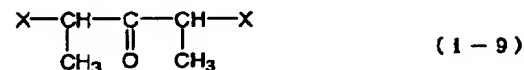
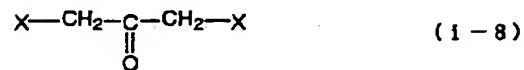
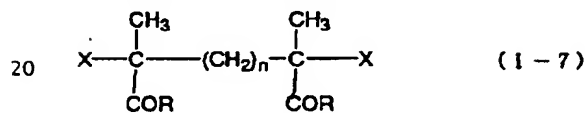
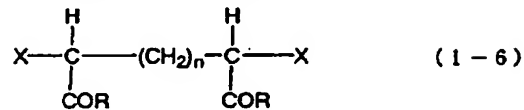
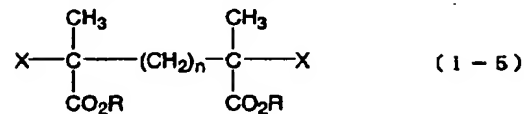
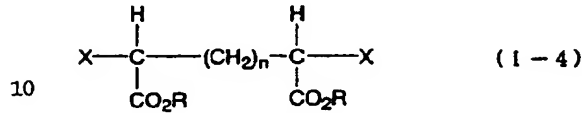
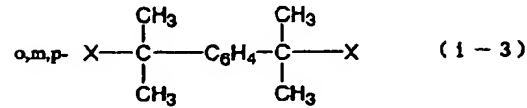
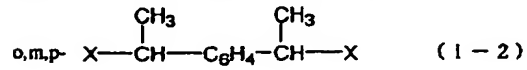
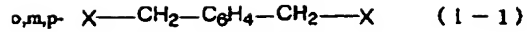


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 反応性官能基を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0020】

【化4】

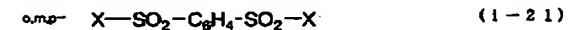
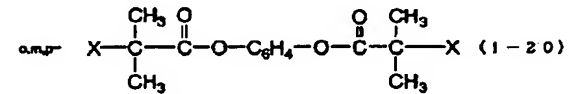
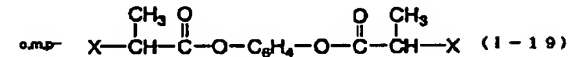
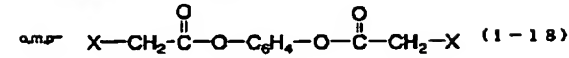
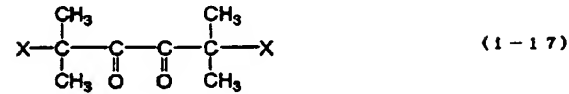
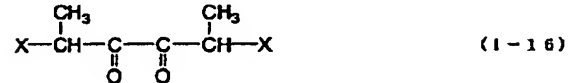
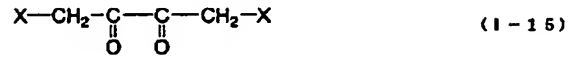
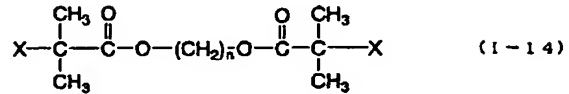
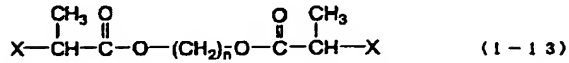
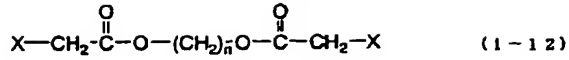
12



【0021】

【化5】

13



等があげられる。

【0022】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{P}$

14

$\text{Bu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0023】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド

基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0024】重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンジエン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンジエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0025】限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

ビニル系重合体について

次に本発明におけるビニル系重合体について詳述する。

【0026】ビニル系重合体は特に限定されないが、好ましくはビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるものである。このようなビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示されたものを用いることができる。これらのビニル系モノマーは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メ

タ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0027】ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0028】ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

【0029】ビニル系重合体は分子内に反応性官能基を有していてもよい。分子内に反応性官能基を有する場合には側鎖又は分子鎖末端のいずれに存在していてもよい。反応性官能基としては特に限定されないが、例えばアルケニル基、水酸基、アミノ基、架橋性シリル基、重合性炭素-炭素二重結合基等が挙げられる。反応性官能基を一段階もしくは数段階で別の適当な官能基へ変換することもできる。例えば本発明においても水酸基等の反応性官能基を変換することによりアルケニル基を有するビニル系重合体が合成される。

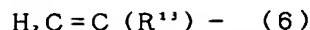
アルケニル基を有するビニル系重合体について

次にアルケニル基を有するビニル系重合体について詳述する。アルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることができる。例えば、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いてヒドロシリル化反応を行うことにより架橋し、硬化物を与える。また、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に架橋性官能基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることにより、架橋性官能基を有するビニル系重合体が得られる。

【0030】アルケニル基を有するビニル系重合体は原子移動ラジカル重合を利用して製造される。

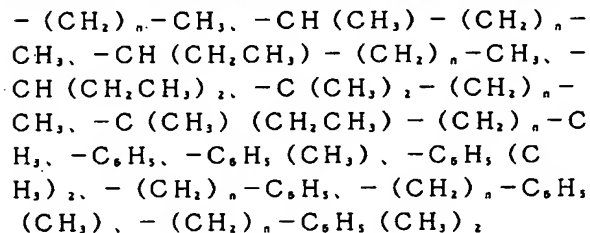
【0031】本発明におけるアルケニル基は限定はされ

ないが、一般式(6)で表されるものであることが好ましい。



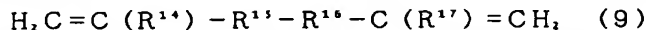
(式中、 R^{11} は水素又は炭素数1~20の有機基を示す。)

一般式(6)において、 R^{11} は水素又は炭素数1~20の有機基である。炭素数1~20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。



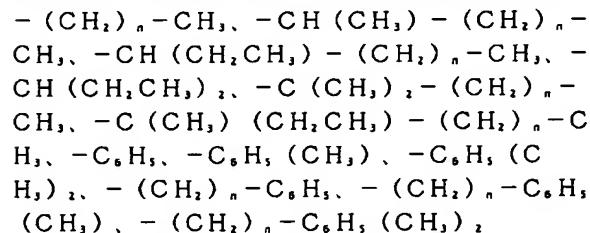
(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、 R^{11} としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0032】さらに、限定はされないが、ビニル系重合体のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。



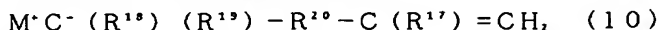
(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は-C(O)O-、またはo-, m-, p-フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素又は炭素数1~20の有機基を示す)

一般式(9)において、 R^{17} は水素又は炭素数1~20の有機基である。炭素数1~20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。



(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、 R^{17} としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0038】なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させ



(式中、 R^{17} は上記に同じ。 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一

*【0033】アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

【0034】アルケニル基はビニル系重合体の分子内に存在すればよいが、本発明の硬化性組成物の硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基が分子鎖末端に有するものである。分子鎖末端に存在することがより好ましい。

【0035】アルケニル基の数は特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

【0036】次にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法について詳述するが、これらの方法に限定されるものではない。

20 【0037】(A-a)原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式

(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

※る時期に制限はないが、ビニル系重合体を硬化させてなる硬化物にゴムの性質を期待する場合には、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

30 【0039】(A-b)原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0040】(A-c)原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

40 【0041】(A-d)原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

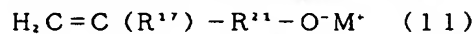
50 方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結

合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M'はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

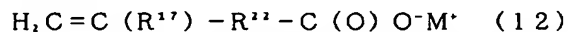
R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R(エステル基)、-C(O)R(ケト基)、-CON(R₂)(アミド基)、-COSR(チオエステル基)、-CN(ニトリル基)、-NO₂(ニトロ基)等が挙げられるが、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0042】(A-e)原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0043】(A-f)原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R¹⁸は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R¹⁸は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。

【0044】(A-a)から(A-f)の方法の中でも制御がより容易である点から(A-b)、(A-f)の方法が好ましい。以下に(A-b)、(A-f)の導入方法について詳述する。

ジエン系化合物添加法〔(A-b)法〕

(A-b)法は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物(以下、「ジエン系化合物」という。)を反応させることを特徴とする。

【0045】ジエン系化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なってもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基[CH₂=C(R)-

R'; Rは水素又は炭素数1~20の有機基、R'は炭素数1~20の有機基であり、RとR'は互いに結合して環状構造を有していてもよい。]又は内部アルケニル基[R'-C(R)=C(R)-R'; Rは水素又は炭素数1~20の有機基、R'は炭素数1~20の有機基であり、二つのR(若しくは二つのR')は互いに同一であってもよく異なってもよい。二つのRと二つのR'の二つの置換基のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有していてもよい。]のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。Rは水素又は炭素数1~20の有機基であるが、炭素数1~20の有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。これらの中でもRとしては水素又はメチル基が特に好ましい。

【0046】また、ジエン系化合物のアルケニル基のうち、少なくとも2つのアルケニル基が共役していてもよい。

【0047】ジエン系化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ビベリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

【0048】ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系より単離した後、単離した重合体とジエン系化合物をラジカル反応させることにより、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後にジエン系化合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。

【0049】ジエン系化合物の添加量は、ジエン系化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン系化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2つのアルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン系化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

求核置換法〔(A-f)法〕

(A-f)法は原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することの特徴とする。

【0050】アルケニル基を有するオキシアニオン又は

10

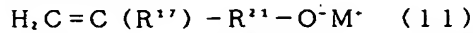
20

30

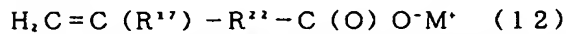
40

50

カルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるものが挙げられる。



(式中、 R^{11} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{12} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{11} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{12} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0051】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、アリルアルコール等のアルケニルアルコールの塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基塩；10-ウンデシレン酸、4-ペンテン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸塩；等が挙げられる。

【0052】 M^+ は対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルビペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0053】オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは1~5当量、より好ましくは1~2当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。

【0054】この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好ましく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の

アルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等々が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0~150℃、より好ましくは室温~100℃である。

【0055】また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。

【0056】オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。

【0057】ビニル系重合体の側差又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるので求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。

【0058】(A-g)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0059】(A-h)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0060】(A-i)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に(メタ)アクリル酸クロリド、10-ウンデセン酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0061】(A-j)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアクリル酸、ペンテン酸、10-ウンデセン酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

【0062】(A-k)水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシア

ネット基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。

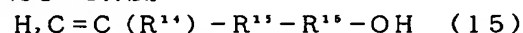
【0063】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0064】よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

(B) および (A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0065】(B-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

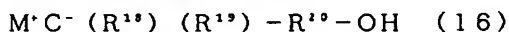
なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0066】(B-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0067】(B-f) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0068】(B-g) 原子移動ラジカル重合で得られ

る末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



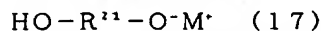
(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$

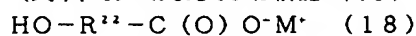
(アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基)等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0069】(B-h) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0070】(B-i) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



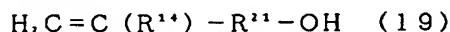
(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

M^+ 、反応条件、溶媒等については(A-f)の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

(B-j) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{24} および R^{25} は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

【0071】(B-a) から (B-j) の合成方法のなかでも制御がより容易である点から (B-b)、(B-i) の方法が好ましい。

吸着処理について

次に吸着処理法について詳述する。

【0072】本発明の吸着処理法は、ビニル系重合体を吸着剤と接触させることによるビニル系重合体の精製方法において、吸着剤として酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用することを特徴とする精製方法である。また、本発明の吸着処理法は、ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の１成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法でもある。本精製方法は、原子移動ラジカル重合法以外の製造方法により得られるビニル系重合体

に対して行うことができる。

【0073】本発明で使用される吸着剤は酸性吸着剤と塩基性吸着剤である。本発明における「酸性（若しくは塩基性）吸着剤」の定義は、「吸着剤の液性が酸性（塩基性吸着剤の場合は塩基性）を示す吸着剤」又は「塩基性化合物（塩基性吸着剤の場合は酸性化合物）に対する吸着能が高い吸着剤」である。

【0074】吸着剤としては活性炭、イオン交換樹脂等の合成樹脂系吸着剤、ゼオライト等の無機系吸着剤などがあるがいずれも好適に使用できる。

【0075】活性炭とは大部分が炭素質の炭であり、吸着性は高い。製法は、例えば木材、褐炭、泥炭などを活性化剤として塩化亜鉛やリン酸などで処理して乾留するか、あるいは木炭などを水蒸気で活性化させる。通常は粉状あるいは粒状であり、いずれも使用することができる。活性炭の製造過程の結果として、化学賦活炭は酸性を示し、本来水蒸気賦活炭は塩基性を示す。

【0076】合成樹脂系吸着剤としてイオン交換樹脂を用いることができる。イオン交換樹脂としては酸性、塩基性イオン交換樹脂の一般的なものが使用されてよい。また、キレート型イオン交換樹脂も使用されてよい。

【0077】無機系吸着剤は固体酸、固体塩基、又は中性の性格を有し、粒子は多孔質構造を持っているため、吸着能は非常に高い。また、低温から高温まで使用可能であることも特徴の一つである。無機系吸着剤としては特に限定されないが、代表的なものとしてアルミニウム、マグネシウム、ケイ素等を主成分とする単独もしくはこれらを組み合わせたものがある。例えば二酸化珪素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。

【0078】ゼオライトには天然産と合成品があるがいずれも使用されてよい。

【0079】二酸化ケイ素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化ケイ素としては、活性白土を酸処理して得られる

粘土鉱物から作られるケイ酸、カーブレックスBS304、カーブレックスBS304F、カーブレックス#67、カーブレックス#80（いずれもシオノギ製薬）などの合成ケイ酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0080】また、アルミニウムシリケートとはケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード700シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0081】ハイドロタルサイト類化合物はアルミニウム、マグネシウムの含水水酸化物及び炭酸塩からできている。合成品としてはキョーワード500シリーズ、キョーワード1000（いずれも協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0082】酸性の無機系吸着剤としては酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケート等が、塩基性の無機系吸着剤としては例えば活性アルミナ、珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物が挙げられる。

【0083】ビニル系重合体の吸着処理としては吸着剤のなかでも無機系吸着剤が好ましい。それらのなかでも酸性吸着剤としては酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートがより好ましく、アルミニウムシリケートが特に好ましい。塩基性吸着剤としては活性アルミナ、珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物がより好ましく、ハイドロタルサイト類化合物が特に好ましい。

【0084】吸着剤は単独で用いても２種以上を混合して用いてもかまわない。

【0085】原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体は酸性吸着剤及び塩基性吸着剤と接触させることにより精製することができる。酸性吸着剤と塩基性吸着剤は混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は無溶剤でも溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは室温～180℃で行うのがよい。また、吸着剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～500重量部の範囲であるが、経済性と操作面から更に好適には0.5～10重量部の範囲である。

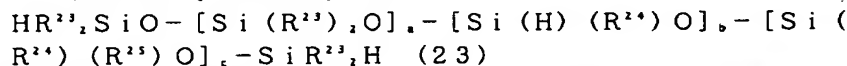
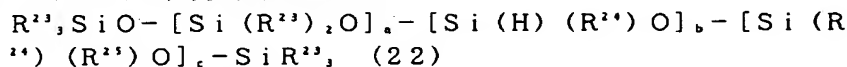
【0086】吸着剤と重合体又は重合体溶液の固液接触には様々な実施態様が可能であるが、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填

し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。さらに必要に応じて攪拌による混合分散に加えて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

【0087】重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする清澄な重合体溶液を得る。

【0088】吸着処理は最終生成物であるビニル系重合体に対して行えばよいが、該ビニル系重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体については該重合体又は該ビニル系重合体を製造するための中間生成物である反応性の高い炭素ハロゲン結合を有するビニル系重合体、水酸基を有するビニル系重合体等のビニル系重合体に対しても吸着処理を行うことができる。ヒドロシリル化反応性組成物本発明のヒドロシリル化反応性組成物は前述の吸着処理を行ったビニル系重合体を含有するものである。

【0089】本発明のヒドロシリル化反応性組成物とし*

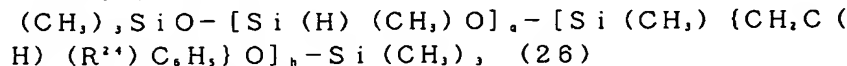
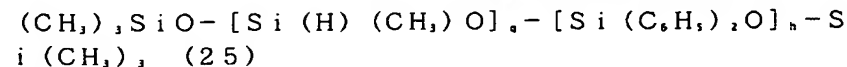
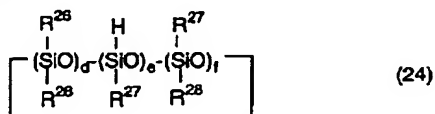


(式中、 R^{23} および R^{24} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{25} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式(24)で表される環状シロキサン；

【0092】

【化6】



(式中、 R^{24} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

【0094】

【化7】

*では例えば、(A)分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物が挙げられる。

【0090】A成分のビニル系重合体は上述の原子移動ラジカル重合を利用して得られる分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体であり、上述のものが使用されてよい。B成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物、架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物等が挙げられる。以下に具体的なヒドロシリル化反応性組成物を示す。

<ヒドロシリル化反応性組成物(1)> B成分が分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物である場合には、組成物はヒドロシリル化反応により硬化物を与える。すなわち、ヒドロシリル化反応性組成物は硬化性組成物(硬化性組成物(1))である。

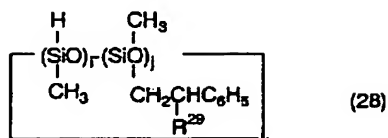
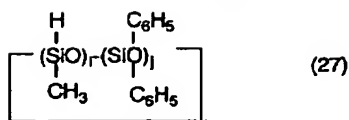
【0091】このような分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；

※(式中、 R^{26} および R^{27} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{28} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。

【0093】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(25)、(26)で表される鎖状シロキサンや、一般式(27)、(28)で表される環状シロキサンが好ましい。

※

29



(式中、 R^{29} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

B成分の少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から

(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に*

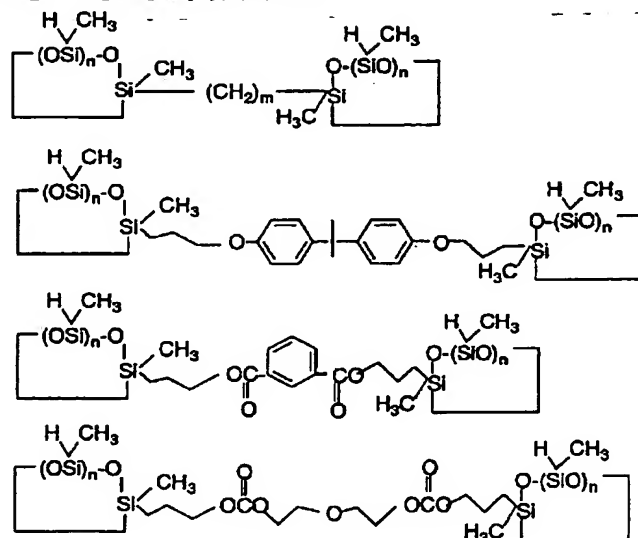
30

* 2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメテート、テトラアリルピロメテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0095】上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0096】

【化8】



(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきの強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得

られない。

【0097】A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0098】ラジカル開始剤としては特に限定されず、

例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0099】また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{R}^*\text{H}-[\text{Si}(\text{R}^{11})_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{R}^{12})_2-\text{O}$ (29)

{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R')、 $\text{SiO}-\text{R}'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい}で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。}

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0101】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、($a+\Sigma b$)は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基



{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20

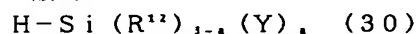
* hCl , RuCl_2 , IrCl_2 , FeCl_2 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-5}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-6} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

【0100】硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

<ヒドロシリル化反応性組成物(2)>B成分のヒドロシリル基含有化合物として架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物を用いてもよい。架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式29で示される化合物が例示される。

※基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

【0102】これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式30



{式中、 R^{11} 、 Y 、 a は前記に同じ}で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0103】B成分として上述のヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化することにより分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体が得られる。

【0104】分子内に少なくとも1, 1個架橋性シリル基を有するビニル系重合体は架橋し、硬化物を与える。上記方法により得られる分子内に少なくとも1, 1個架橋性シリル基を有するビニル系重合体及び該ビニル系重合体を含む硬化性組成物(硬化性組成物(2))も本発明の一つである。

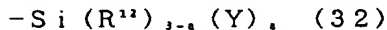
【0105】本発明の架橋性シリル基としては、一般式31;

のアラルキル基、または(R')、 $\text{SiO}-\text{R}'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R'

は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。)で表される基があげられる。

【0106】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0107】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$ は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式



(式中、 R^{10} 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0108】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基を分子鎖末端に有するものである。

【0109】A成分のビニル系重合体とB成分の架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物の割合は特に限定されないが、ヒドロシリル基がアルケニル基に対して当量以上であることが好ましい。

【0110】ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては既に例示したものが使用されてよい。

【0111】反応温度については特に制限はないが、一般に0℃~200℃、好ましくは30℃~150℃、さらに好ましくは80℃~150℃である。

【0112】硬化性組成物(2)を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネ

ート等のチタン酸エステル;ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物;オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビスシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩;ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物;過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂;過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物;アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

<硬化性組成物>上記硬化性組成物(1)、硬化性組成物(2)には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、反応希釈剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0113】また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

<充填材>配合できる充填材としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華等の補強性充填材などが挙げられる。補強性充填材は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式

シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。

<可塑剤>配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブチレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

<貯蔵安定性改良剤>配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

<溶剤>配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。そ

れらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

<接着性付与剤>配合できる接着性付与剤としては硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0114】それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -

カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 N - β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0115】また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0116】更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0117】また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

【0118】シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0119】上記接着性付与剤は、ビニル系重合体100重量部に対して、0.01~20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が

小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~10重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。

【0120】上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<成形方法>本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガスケットとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウェットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

<用途>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0121】更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用の

オイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、ブリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガasket（ジッパーガasket）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムバッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0122】

【実施例】以下に、具体的な実施例を示すが、下記実施例に限定されるものではない。

（製造例1）アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法
還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr（42.0g、0.29mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（55.9mL）を加え、オイルバス中70℃で45分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（1.00kg）、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル（175g、0.488mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（4.00mL、19.2mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、反応開始後60分後からアクリル酸ブチル（4.00kg）を190分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（4.00mL、19.2mmol）を追加した。引き続き70℃で60分加熱攪拌後、1,7-オクタジエン（1.44L、9.75mol）、トリアミン（20.5mL、0.0974mol）を添加し、さらに70℃で210分加熱攪拌を続けた。

【0123】反応混合物の揮発分を減圧留去し、ヘキサンに溶解させ、固形分を濾別することによりアルケニル基末端重合体（重合体[1]）を得た。重合体[1]はGPC測定（ポリスチレン換算）により数平均分子量は14000、分子量分布は1.34であり、重合体1分

子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.5個であった。

（製造例2）アルケニル末端ビニル系重合体のBr処理方法

製造例1で得られた重合体[1]（10g）、安息香酸カリ（0.57g）を反応容器に仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド（10mL、「DMAC」という。）を添加して窒素雰囲気下、100℃で4時間加熱攪拌した。DMACを加熱下、減圧留去し、得られた混合物にトルエンを加えた。固形分を濾別し、濾液を濃縮することにより臭素基を含まない重合体（重合体[2]）を得た。

（製造例3）アルケニル末端ビニル系重合体のBr処理方法

製造例1で得られた重合体[1]（300g）、酢酸カリ（6.68g）を反応容器に仕込み、DMAC（300mL）を添加して窒素雰囲気下、100℃で8時間加熱攪拌した。DMACを加熱下、減圧留去し、得られた混合物にトルエンを加えた。固形分を濾別し、濾液を濃縮することにより臭素基を含まない重合体（重合体[3]）を得た。

【0124】製造例1～3で製造された重合体[1]～[3]に対して表1に示す吸着剤を用いて精製を行った。

（実施例1）重合体[1]（5.0g）をトルエン（15mL）に溶解させ、塩基性吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤（0.25g；キョーワード500P L、協和化学（株）製）、酸性吸着剤として二酸化ケイ素・珪酸アルミニウム（0.25g；ミズカライフP-1G、水澤化学（株）製）を添加後、100℃で1時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、吸着剤を濾別後、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。重合体と、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン（Si-H価：3.70mmol/g）および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液（白金濃度1.3×10⁻¹mmol/μl）とを室温にて手混ぜし、組成物を得た。なお、鎖状シロキサンの使用量はアルケニル基とヒドロシリル基がモル比で1/1.5となる量、白金触媒量はアルケニル基に対するモル比とした。

【0125】組成物の一部を130℃のホットプレート上にて空気雰囲気下でかき混ぜながら加熱し、ゲル化時間を測定した。結果を表1に示す。

（実施例2～3）実施例1と同様にして酸性吸着剤と塩基性吸着剤を併用して吸着処理を行った後、硬化試験を行い、ゲル化時間を測定した。使用した吸着剤を表1に、結果を表2に示す。

（比較例1）重合体[1]（5.0g）をトルエン（15mL）に溶解させ、酸性吸着剤として活性白土（0.

50 g; ガレオンアースV2、水澤化学(株)製)を添加後、100℃で1時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、吸着剤を濾別後、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。重合体と、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン(Si-H価: 3.70 mmol/g)および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金濃度 1.3×10^{-5} mmol/ μ l)とを室温にて手

混ぜし、組成物を得た。なお、鎖状シロキサンの使用量はアルケニル基とヒドロシリル基がモル比で1/1.5

となる量、白金触媒量はアルケニル基に対するモル比とした。

【0126】組成物の一部を130℃のホットプレート*

表1. 使用した吸着剤

吸着剤	製品	性質(液性)
活性白土	ガレオンアースV2 (水澤化学(株)製)	酸性
珪酸アルミニウム [$Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot H_2O$]	キョーワード700シリーズ(SN, SL, PEL) (協和化学(株)製)	酸性
二酸化ケイ素・酸化マグネシウム	ミスカライフP-16 (水澤化学(株)製)	酸性
$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	キョーワード200 (協和化学(株)製)	中性
酸化マグネシウム (MgO)	キョーワード150 (協和化学(株)製)	塩基性
ハイドロタルサイト類 [$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$]	キョーワード500シリーズ(PL, SH) (協和化学(株)製)	塩基性
ハイドロタルサイト類 [$2MgO \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$]	キョーワード600s (協和化学(株)製)	固体酸、固体塩基の両方
ハイドロタルサイト類 [$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 3.5H_2O$]	キョーワード1000 (協和化学(株)製)	塩基性
ハイドロタルサイト類 [$Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$]	キョーワード2000 (協和化学(株)製)	塩基性
活性アルミナ	A-11(住友化学(株)製)	塩基性

【0129】

* 上にて空気雰囲気下でかき混ぜながら加熱し、ゲル化時間を測定した。結果を表1に示す。

(比較例2~13) 比較例と同様にして吸着処理を行った後、硬化試験を行い、ゲル化時間を測定した。使用した吸着剤を表1に、結果を表2に示す。

【0127】表2より明らかなように、酸性吸着剤又は塩基性吸着剤単独で吸着処理を行うよりも酸性吸着剤と塩基性吸着剤を併用して吸着処理を行う方が、ゲル化に要する白金触媒量が少ない。特にハイドロタルサイト類吸着剤と珪酸アルミニウムの組み合わせが効果が高かった。

【0128】

【表1】

【表2】

表2. 吸着処理と残存銅量

実施例	吸着処理した重合体	吸着剤	吸着剤量 質量% (対重合体)	ゲル化時間 (秒)		
				白金触媒使用量 10^{-2} 当量	5×10^{-3} 当量	2×10^{-3} 当量
1	重合体 [1]	キョーワード500PL/ミズカライフP-1G	5/5	10	30	
2	重合体 [1]	A-111/キョーワード700SL	5/5	40	130	
3	重合体 [3]	キョーワード500SH/キョーワード700SL	5/5			10
比較例1	重合体 [1]	カレオン-2SV2	10	80	>120	>120
比較例2	重合体 [1]	キョーワード700SN	10	50	>120	>120
比較例3	重合体 [1]	キョーワード700SL	10	20	40	>120
比較例4	重合体 [1]	キョーワード700PEL	10	10	40	>120
比較例5	重合体 [1]	ミズカライフP-1G	10	未実施	20	>120
比較例6	重合体 [1]	キョーワード200	10	60	>120	>120
比較例7	重合体 [1]	キョーワマダ150	10	40	>120	>120
比較例8	重合体 [1]	キョーワード500PL	10	30	80	>120
比較例9	重合体 [1]	キョーワード500SH	10	60	>120	>120
比較例10	重合体 [1]	キョーワード1000	10	90	>120	>120
比較例11	重合体 [1]	キョーワード2000	10	30	>120	>120
比較例12	重合体 [1]	キョーワード600s	10	90	>120	>120
比較例13	重合体 [3]	キョーワード700PEL	10	未実施	20	>120

(製造例4) 還流管および攪拌機付きの10 Lのセバ
ブルフラスコに、CuBr (36.02 g、0.251
mol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセ
トニトリル (618 mL) を加え、オイルバス中70℃
で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (360
mL、2.51 mol)、アクリル酸エチル (500 m

L、4.62 mol)、アクリル酸2-メトキシエチル
(375 mL、2.91 mol)、2,5-ジブromoア
ジピン酸ジエチル (150.68 g、0.419 mo
l)、ペンタメチルジエチレントリアミン (2.18 m
L、1.81 g、10.46 mmol) (これ以降トリ
アミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃で加熱

攪拌しながら、アクリル酸ブチル(1440 mL)、アクリル酸エチル(2002 mL)、アクリル酸2-メトキシエチル(1498 mL)の混合液を210分かけて連続的に滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミン(7.63 mL、6.33 g、36.5 mmol)を追加した。反応開始より330分経過後に1,7-オクタジエン(1236 mL、922 g、8.37 mol)、トリアミン(26.16 mL、21.71 g、0.125 mol)を加え、引き続き70℃で250分加熱攪拌した。

【0130】反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体〔アルケニル末端ポリ(アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル)の共重合体：共重合体〔1〕〕を得た。

【0131】還流管付10Lセバラブルフラスコに、共重合体〔1〕(2.87 kg)、酢酸カリウム(79.57 g)、N,N-ジメチル酢酸アミド(2.9 L)を仕込み、窒素気流下100℃で12時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分(KBrおよび余剰な酢酸カリウム)を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより共重合体〔2〕を得た。

(実施例4) 還流管付10Lセバラブルフラスコに、共重合体〔2〕(2.87 kg)、珪酸アルミ(143 g、協和化学製、キョーワード700SL)、ハイドロタルサイト類吸着剤(143 g、協和化学製、キョーワード500SH)、トルエン(5.2 L)を仕込み、窒素気流下100℃で7時間加熱攪拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することによりビニル基末端共重合体(共重合体〔3〕)を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により18000、分子量分布は1.24であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のビニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.2個であった。

【0132】共重合体〔3〕(アルケニル基量0.158 mmol/g)に、鎖状シロキサン(分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する：Si-H基量 3.70 mmol/g)を混合した。この混合物に対し、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金錯体触媒(1.3×10⁻³ mmol/μl、キシレン溶液)を均一混合した。なお鎖状シロキサンの量は、鎖状シロキサンのSi-H基が、共重合体〔3〕のアルケニル基の2.32当量分、白金触媒量はアルケニル基に対してモル比で6.5×10⁻⁴当量となるように設定した。このようにして得られた硬化性組成物の一部を150℃に加熱しゲル化時間を測定したところ14秒であった。

【0133】硬化性組成物を型枠に流し込み、150℃に加熱することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。

(製造例5) 還流管および攪拌機付きの10Lのセバラブルフラスコに、CuBr(50.4 g、0.35 mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(670 mL)を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1.20 kg)、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル(105 g、0.29 mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(2.44 mL、11.7 mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(4.80 kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(9.8 mL、47 mmol)を追加した。引き続き70℃で加熱攪拌後、1,7-オクタジエン(1.73 L)、トリアミン(18.3 mL、88 mmol)を添加し、さらに70℃で4時間加熱攪拌を続けた。

【0134】反応混合物をトルエンで希釈し、固形分を濾別した。ろ液を濃縮することによりアルケニル基末端重合体(重合体〔4〕)を得た。重合体〔4〕はGPC測定(ポリスチレン換算)により数平均分子量は25700、分子量分布は1.30であり、重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.6個であった。

(製造例6) 製造例5で得られた重合体〔4〕(392 g)、酢酸カリ(7.7 g)を反応容器に仕込み、DMAC(400 mL)を添加して窒素雰囲気下、100℃で10時間加熱攪拌した。DMACを加熱下、減圧留去し、得られた混合物にトルエンを加えた。固形分を濾別し、濾液を濃縮することにより臭素基を含まない重合体(重合体〔5〕)を得た。

(実施例5) 製造例6で得られた重合体〔5〕(300 g)、キシレン(30 mL)を混合し、塩基性吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤(3.0 g；キョーワード500SH、協和化学(株)製)、酸性吸着剤として珪酸アルミニウム(3.0 g；キョーワード700SL、協和化学(株)製)を添加後、150℃で3時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、吸着剤を濾別後、ろ液を濃縮することにより重合体(重合体〔6〕)を得た。

【0135】重合体と、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン(Si-H価：3.70 mmol/g)および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金濃度1.3×10⁻³ mmol/μl)とを室温にて手混ぜし、組成物を得た。なお、鎖状シロキサンの使用量はアルケニル基とヒドロシリル基がモル比で1/1.5となる量、白金触媒量はアルケニル基に対してモル比で10⁻³当量となるように設定した。このようにして得られた硬化性組成物の一部を130℃に加熱しゲル化時間を測

定したところ40秒であった。

(実施例6) 実施例5で得られた重合体〔6〕(30g)を100℃で加熱減圧した。窒素で圧戻しをした後、窒素気流下でオルトギ酸メチル(0.33mL、3.0mmol)、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液(1.13mL;白金濃度 1.3×10^{-4} mmol/ μ l)を添加し、混合した。窒素で1.5MPaに加圧した後、100℃で2時間加熱攪拌した。加熱脱揮することによりアルコキシシリル基を有する重合体(重合体〔7〕)を得た。重合体〔7〕はGPC測定(ポリスチレン換算)により数平均分子量は33300、分子量分布は1.62であり、重合体1分子あたりに導入され*

*た平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

(実施例7) 実施例6で得られた重合体〔7〕に4価Sn触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)をよく混合し、硬化性組成物を得た。室温で6時間放置することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。

【0136】

【発明の効果】本発明によれば、原子移動ラジカル重合により製造されたビニル系重合体を酸性吸着剤及び塩基性吸着剤を併用した吸着処理で精製することにより、ヒドロシリル化活性の改善がされ、該重合体をヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 08 F 22/00		C 08 F 22/00	
C 08 J 3/24	C E R	C 08 J 3/24	C E R Z
C 08 L 33/00		C 08 L 33/00	
83/05		83/05	

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA17 AA18 AA20
AA22 AA23 AA24 AA25 AA27
AA28 AA29 AA32 AA34 AA35
AA36 AA37 AA39 AA40 AB09
AB11 AC06 AC17 AC24 AC92
AE08 AE16 GA06 GA08 GB09
GC02 GC04 GC05 GC07 GC09
4J002 AA031 BB031 BC031 BC091
BC111 BC121 BD021 BD041
BD101 BD121 BD141 BD151
BD161 BE011 BF011 BF021
BG011 BG041 BG051 BG061
BG071 BG081 BG101 BG131
BH021 BL011 BL021 BQ001
CP042 DA116 DD076 EK006
EK036 EK046 EK086 FD010
FD020 FD140 FD142 FD200
FD340 GH00 GH01 GJ01
GJ02 GL00 GL02 GQ00 GQ01
HA05
4J015 EA02 EA09 EA10
4J100 AA02P AA03P AB02P AB04P
AB07P AB08P AC01P AC03P
AC04P AC24P AC25P AC26P
AD03P AG02P AG04P AG08P
AJ02P AJ09P AK32P AL03P
AL04P AL05P AL08P AL09P
AL10P AL34P AL36P AM02P
AM15P AM45P AM47P AM48P
AP16P AS02P AS03P BA03P
BA05P BA08P BA29P BA56P
BA77P BB17P BB18P BC04P
BC43P CA01 CA04 CA27
DA01 FA03 FA08 GA22 HA61
HC01 JA01 JA05 JA28 JA44
JA57 JA67